



TITLE:

融解現象の統計理論(「配位相転移  
の研究」,基研長期研究計画)

AUTHOR(S):

中野, 藤生; 矢野, 武

---

CITATION:

中野, 藤生 ...[et al]. 融解現象の統計理論(「配位相転移の研究」,基研長期研究計画). 物性研究 1975, 24(1): A78-A81

ISSUE DATE:

1975-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88980>

RIGHT:

態が転位密度一定の状態とすると、この peak の高さは peak 温度の逆 3 乗に比例し、また、音速から求めた低温での Debye 比熱に比例することが期待されるが、この関係は  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , glycerol, PS, PMMA について、ほぼ満されているようである（実験データは Zeller and Pohl, Phys. Rev. B4 (1971) 2029）。

1K 以下の anomalous specific heat については、最近の  $\text{GeO}_2$  についての測定によれば (Jeapes et al., Phil. Mag. 29 (1974) 803), X 線的にみて結晶化されて excess specific heat が消えても, anomalous specific heat は残っていることを考えると、転位分布の不均一さにより消えにくい部分からの寄与であることを suggest しているのかも知れない。

## 融 解 現 象 の 統 計 理 論

名大工 中 野 藤 生  
矢 野 武\*

ポテンシャル関数  $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  によって表わされる分子間力の作用し合う  $N$  個の分子の体系を融解現象に関連して統計力学的に論ずる。そのために状態和

$$Z = \int \cdots \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \exp \left[ \sum_i \eta(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{kT} \sum_{i < j}^N \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \quad (1)$$

を作る。これから汎関数微分

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \eta(\mathbf{r})} \ln Z \quad (2)$$

によって点  $\mathbf{r}$  における密度  $\rho(\mathbf{r})$  が求められる。<sup>1)</sup>  $\int d^3\mathbf{r} \eta(\mathbf{r}) = 0$  であるように、 $\eta(\mathbf{r})$  を定めておくと、

---

\*) 現在、富士通

$$\sigma(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}) - \frac{N}{V} = \frac{\delta}{\delta \eta(\mathbf{r})} \ell_n Z \quad (3)$$

となる。

$$f_{ij} = \exp \left[ - \frac{\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{kT} \right] - 1 \quad (4)$$

を用いて(1)式つまり、

$$Z = \int \cdots \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N \exp \left[ \sum_i \eta(\mathbf{r}_i) \right] \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (5)$$

を、 $f_{ij}$  に関して展開する。この際、空間を fcc 格子によって分割し、各単位細胞（体積  $v = V/N$ ）を中心部分 C（体積  $v_0$ ）と周辺部分 P（体積  $v_1$ ）に分ける。

$\eta(\mathbf{r})$  を階段関数として C 内では  $\eta_0 = \text{const.}$ 、P 内では  $\eta_1 = \text{const.}$  に等しいとする。この場合(3)式は

$$\sigma = 2pq(\rho_0 - \rho_1) = \frac{2}{N} \frac{\partial}{\partial \eta} \ell_n Z \quad (6)$$

に帰着する。 $\rho_0, \rho_1$  は C 及び P における密度を表し、 $\eta$  は  $\eta_1, \eta_2$  と

$$\eta_0 = q\eta, \quad \eta_1 = -p\eta \quad \left( q = \frac{v_0}{v}, \quad q = \frac{v_1}{v} \therefore p+q=1 \right) \quad (7)$$

を表す。<sup>2)</sup> (5) の計算を簡単な近似（多体の cluster の積分を 2 体の cluster の積分を用いて表す）のもとに行い(6)を実行すると、

$$\sigma = \tau + 2 \left( p + \frac{\tau}{2} \right) \left( q - \frac{\tau}{2} \right) (A\tau + B\tau^2 + C\tau^3) \quad (8)$$

のようになる。 $\tau$  は

$$\tau = 2pq \frac{e^{q\eta} - e^{-p\eta}}{pe^{q\eta} + qe^{-p\eta}} \quad (9)$$

を表し、A, B, C は

$$f_0^{(0)} = (v_0)^{-2} \int_0 d^3 \mathbf{r}_i \int_0' d^3 \mathbf{r}_j f_{ij}, \quad f_1^{(0)} = (v_0 v_1)^{-1} \int_0 d^3 \mathbf{r}_i \int_1 d^3 \mathbf{r}_j f_{ij},$$

$$f_2^{(0)} = (v_1)^{-2} \int_1 d^3 \mathbf{r}_i \int_1' d^3 \mathbf{r}_j f_{ij}, \quad f_0^{(1)} = (v_0)^{-2} \int_0 d^3 \mathbf{r}_i \int d^3 \mathbf{r}_j f_{ij},$$

$$f_1^{(1)} = (v_0 v_1)^{-1} \int_0 d^3 \mathbf{r}_i \int_1 d^3 \mathbf{r}_j f_{ij}, \quad f_2^{(1)} = (v_1)^{-2} \int_0 d^3 \mathbf{r}_i \int d^3 \mathbf{r}_j f_{ij},$$

の多項式として表わされる。 $\int_0 d^3 \mathbf{r}_i$  はある特定の単位細胞の C 内の積分,  $\int_1 d^3 \mathbf{r}_i$  は同じく P 内の積分を表し,  $\int_0' d^3 \mathbf{r}_i$ ,  $\int_1' d^3 \mathbf{r}_j$  はその単位細胞の隣の C 及び P 部分の積分を表す。隣以上離れた積分は無視する。

(8) 式を  $\eta$  に関して解くと

$$\eta(\sigma, s, T) = \ln \left( \frac{1+s}{1-s} \frac{1-s+\sigma}{1+s-\sigma} \right) - \psi(\sigma, s, T) \quad (10)$$

のような表式が得られる。 $s \equiv q - p$  であり,  $\psi(\sigma, s, T)$  は係数が温度  $T$  の関数である  $\sigma, s$  の多項式である。自由エネルギーは

$$F(\sigma, s, T) = F(0, s, T) + \int_0^\sigma \eta d\sigma \quad (11)$$

によって与えられ,  $\sigma, s$  の熱平衡値は (11) を最小にするように定められる。

Lennard-Jones ポテンシャルの場合, 剛体球模型の場合について計算を行ったところ, 2体の Cluster に留めた場合において, 前者では融点最大の現象が導かれ, 後者では転移の存在が導かれない。この結論はどちらも数値実験 (Alder 転移)<sup>2)</sup> に合わない。4体の Cluster まで考慮した近似においては, Lennard-Jones ポテンシャルの場合に現われた融点最大は消失し, 剛体球模型においては Alder 転移が現れ, 数値実験の結論と consistent になった。

## 参 考 文 献

- 1) T. Morita and K. Hiroike, Prog. Theor. Phys, **25** (1961) 537 ; H. Nakano and M. Hattori, ibid. **49** (1973), 1752.

- 2) 中野・矢野, 物性研究 18 No.4 (1972) 147.
- 3) B. J. Alder and W. G. Hoover, Chapt. 4, W. G. Wood, Chapt. 5 in "Physics in Simple Liquid". (edited by H. N. V. Temperley et. al. North-Holland, Amsterdam, 1968).

## 剛体球系の固相－液相相転移

名大工 本 田 勝 也

アルダー達の計算機実験以来, 剛体球系は固相－液相相転移を示す最も簡単な系として注目されている。これらの計算機実験の外, 単分散ラテックスの構造の観測<sup>1)</sup>からも粒子を周期的な格子状に配列するには, 粒子間の相互作用ポテンシャルのうち短距離の斥力部分が本質的な役割を演じていると考えられる。

ところで, 剛体球系はその相互作用ポテンシャルの単純さのため数学的取扱いが容易であり, 近似の精度をあげたり, 物性的考察をより深められるという利点がある。

しかし, 多体系として剛体球系を考える時, 融解現象の対象となるような密の状態の場合, 粒子間に働く力が最も顕著な短距離力であるため, 分子場近似に相当するような粗い近似では, 粒子の配置に関する短距離相関を充分取り入れることができない。剛体球系は, 短距離相関が最も顕著に効いている多体系として多体理論・統計理論の格好の題材といえよう。

ここでは, 一体の分布関数に着目して, 剛体球が設定された格子点のまわりに十分局在するか否かを考察する。第2次近似のクラスター変分法によってセルフコンシステントに求められる有効ポテンシャルによって, 粒子の一体分布関数が得られる。<sup>2)</sup> すなわち, 一体, 二体分布関数  $\rho_1(\vec{q})$ ,  $\rho_2(\vec{q}, \vec{q}')$  およびヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  は,